

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

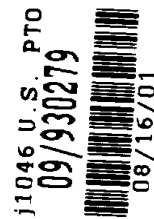
2001年 4月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-133085

出 願 人
Applicant(s):

日産自動車株式会社



2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3046947

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM00-01574

【提出日】 平成13年 4月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/10

【発明の名称】 排気ガス浄化システム及び排気浄化方法

【請求項の数】 28

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会
社内

 【氏名】 赤間 弘

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会
社内

 【氏名】 金子 浩昭

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会
社内

 【氏名】 伊藤 淳二

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会
社内

 【氏名】 上條 元久

【特許出願人】

 【識別番号】 000003997

 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

 【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

 【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-5840-7091

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-273771

【出願日】 平成12年 9月 8日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化システム及び排気浄化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排気ガス流路の上流側に、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が 2 0 0℃以下のときに窒素酸化物を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、

その触媒の下流側に、上記炭素粒子を捕捉し、かつ炭化水素類、一酸化炭素及び一酸化窒素を酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成ることを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項 2】 上記フロースルー型モノリス触媒が、比表面積が $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ平均細孔径が $1\sim10\text{ nm}$ の耐火性無機酸化物に、白金を含有させて成るハニカム状触媒であることを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 3】 上記フロースルー型モノリス触媒が、セリウム、ランタン、ジルコニウム、鉄、マグネシウム及びカリウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属を含有して成ることを特徴とする請求項 1 及び 2 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 4】 上記フロースルー型モノリス触媒が、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する S O F 吸着酸化部位と排気ガス温度が 2 0 0℃以下のときに窒素酸化物を吸着する N O x 吸着部位とを有し、該 S O F 吸着酸化部位を該 N O x 吸着部位の上流側に配設して成ることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 5】 排気ガスの空燃比 A/F が 1 4 未満であるときに、上記 N O x 吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率を全還元剤成分に対して 0. 5 以上となるように制御する水素比率制御手段を有することを特徴とする請求項 4 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 6】 上記 N O x 吸着部位の排気上流側に上記水素比率制御手段として、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種以

上の貴金属と、セリウムとを含有する H_2 供給触媒を配置したことを特徴とする請求項5記載の排気ガス浄化システム。

【請求項7】 上記 H_2 供給触媒が、含有貴金属の60%以上をセリウムに担持して成ることを特徴とする請求項6記載の排気ガス浄化システム。

【請求項8】 上記 H_2 供給触媒及びSO₂吸着酸化部位を、モノリスハニカム担体上に一体配置して成ることを特徴とする請求項6又は7記載の排気ガス浄化システム。

【請求項9】 上記耐火性無機酸化物が、珪素、アルミニウム、チタン及びジルコニウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を含有することを特徴とする請求項2～8のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項10】 上記耐火性無機酸化物が、膨潤性層状粘土鉱物及び／又はゼオライトを含有して成ることを特徴とする請求項2～9のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項11】 上記膨潤性層状粘土鉱物が、スメクタイト系粘土鉱物であることを特徴とする請求項10記載の排気ガス浄化システム。

【請求項12】 上記ゼオライトが、MFI型ゼオライト、ゼオライトβ、モルデナイト、USY及びフェリエライトから成る群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項10記載の排気ガス浄化システム。

【請求項13】 上記耐火性無機酸化物の平均細孔径が1～4nmであることを特徴とする請求項2～12のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項14】 上記フィルター触媒が、白金を含む触媒成分をフィルターに担持して成ることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化システム。

【請求項15】 上記フィルター触媒が、繊維状耐火性無機化合物を有し、該繊維状耐火性無機化合物が白金を含有することを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化システム。

【請求項16】 上記フィルター触媒が、セリウム、ランタン、ジルコニウム、鉄、マグネシウム及びカリウムから成る群より選ばれた少なくとも1つの金

属を含有して成ることを特徴とする請求項 1 4 又は 1 5 記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 7】 上記フィルター触媒が、珪素、アルミニウム、チタン及びジルコニウムから成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物を含有することを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 6 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 8】 上記金属酸化物の平均粒子径が、 $0.05\mu\text{m}$ 以下であって、該金属酸化物に白金成分を担持して成ることを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 7 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 9】 上記フロースルー型モノリス触媒の下流側に、炭化水素類を吸着する HC 吸着触媒部位を配設して成ることを特徴とする請求項 1 ～ 1 8 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 2 0】 上記 HC 吸着触媒部位を上記フィルター触媒より排気上流側及び／又は上記フィルター触媒上に配設して成ることを特徴とする請求項 1 ～ 1 9 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 2 1】 上記フィルター触媒が、2 段以上に分割され直列に配置されて成ることを特徴とする請求項 1 ～ 2 0 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 2 2】 上記フィルター触媒が、排気上流側に繊維状耐火性無機化合物を配置し、その下流側に耐火性無機化合物の焼結体を配置して成ることを特徴とする請求項 1 5 ～ 2 1 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 2 3】 請求項 1 ～ 1 3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システムに配設されるフロースルー型モノリス触媒であって、

排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が 200°C 以下のときに窒素酸化物を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有することを特徴とするフロースルー型モノリス触媒。

【請求項 2 4】 請求項 1 4 ～ 2 2 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システムに配設されるフィルター触媒であって、

上記炭素粒子を捕捉し、かつ炭化水素類、一酸化炭素及び一酸化窒素を酸化す

る機能を有することを特徴とするフィルター触媒。

【請求項 2 5】 請求項 1 ～ 2 2 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化システムを用いた排気浄化方法であって、

内燃機関の運転中に、該内燃機関の出口近傍の排気ガスの空燃比 A/F を変動させることを特徴とする排気浄化方法。

【請求項 2 6】 上記空燃比 A/F を 1 4 以下に変動させることを特徴とする請求項 2 5 記載の排気浄化方法。

【請求項 2 7】 内燃機関への吸入空気量、燃料噴射タイミング、排気還流率、燃料噴射量、噴射圧力を調整して、排気ガスの空燃比 A/F を 1 4 . 7 未満にするとともに、上記 NO_x 吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率を全還元剤成分に対して 0 . 7 以上、排気ガスの温度を 5 0 0 °C 以上に制御することを特徴とする請求項 2 5 又は 2 6 記載の排気浄化方法。

【請求項 2 8】 上記排気ガスの温度制御を一定燃料消費量毎に行うことを特徴とする請求項 2 5 ～ 2 7 のいずれか 1 つの項に記載の排気浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化システム及び排気浄化方法に係り、更に詳細には、ディーゼル排気に代表される排気ガス中の有害 5 成分 (NO_x 、HC、CO 及び PM (SOF 及び Soot)) を高効率で浄化する排気ガス浄化システム及び排気浄化方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、燃費向上及び二酸化炭素排出量の削減の観点から、理論空燃比より高い空燃比でも運転するリーンバーンエンジンが普及してきている。特に、ディーゼルエンジンは、その低燃費のゆえに改めて注目されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ディーゼルエンジンの排ガス（以下、「ディーゼル排ガス」と

いう)は、理論空燃比近傍で運転する従来のガソリンエンジンの排ガスと比較して、酸素含有率が高いために、従来の三元触媒を用いた場合に窒素酸化物(NO_x)の浄化が不十分となるという課題がある。

更に、ガソリンエンジンと比較して、排気温度が $50\sim 100^\circ\text{C}$ も低く、かつパーティキュレート(PM)分も含むため、従来型の触媒では排気の浄化が困難になっている。

また更に、近年は、燃費向上が進み、排気の温度は一層低下する傾向にあり、特に、 200°C 以下の排気温度頻度が高くなっている。

かかる状況から、ディーゼル排ガス中に含まれる有害成分を高効率で浄化できる高性能浄化システムが望まれている。

【0004】

ディーゼルエンジン排気の浄化触媒としては、従来、白金をアルミナ等の無機担体材料に担持して成る酸化触媒が用いられているが、一酸化炭素(CO)と炭化水素(HC)の酸化浄化が主機能であり、PM中の可溶性有機化合物(SOF)分もある程度酸化浄化できるものの、固体粒子である炭素粒子(ドライスート)の浄化には有効ではない。

また、特に 200°C 以下の低温度排気条件における酸化能を高める目的で、活性触媒成分である白金(Pt)の担持量を増加させると、排温上昇時にサルフエートが多量に生成するといった悪影響も指摘されていた。

【0005】

サルフエートの悪影響を抑制し、かつ有害成分を効率良く浄化する方法としては、S成分の付着し難いチタニアをベースに貴金属成分を担持した触媒が提案されており(TOYOTA Technical Review Vol. 47, No 2, P108-113 (Nov. 1997)、特開平10-180096号公報)、Ptを担持したゼオライトを添加する効果の有効性も示されている。

従来の提案では、Pt/ゼオライトがSOF分を吸着し、 150°C 程度の比較的低温でもSOFを改質して燃焼性を高めると指摘している。

【0006】

しかし、上記提案ではSOF成分を模擬したn-ヘキサデカンを用いたもので

あり、C数が20以上の高沸点成分をも含む実ガスでの効果、さらにはドライスート（カーボン）の燃焼特性は不明である。

したがって、上記提案でも200℃以下の低排温度域において長時間使用した場合の有効性は明確とは言えない。

また、上記レビューでは、NO_xの還元浄化能に関して、車両モード走行時での浄化が確認されているが、必ずしも十分な浄化効率を得てはいない。

さらに、ディーゼル排ガスを高効率で浄化するには、200℃以下の低排気温度域において、NO_x、CO、HC類に加え、PM分を高効率で浄化できることが望まれる。

【0007】

PMの除去には、フィルター技術が不可欠であり、コーゼライトや炭化珪素から成る多孔質焼結体や繊維状フィルターが提案されている。

上記繊維状フィルターの素材としては、アルミナやシリカ等各種材料からなるものも提案されている。

自動車技術会 学術講演会前刷集 No. 103-98（1998年秋季大会）には炭化珪素繊維を用いたディーゼル・パーティキュレート・フィルター（DPF）が提案されているが、トラップしたPMを除去してフィルターを再生するためのヒーターが不可欠であり、複雑なシステムが必要であることから、小型乗用車には応用が困難である。

【0008】

また、ヒーターを用いなくてフィルターを再生する方法として、セラミック製フィルターの前段にPt系触媒を配置させることによって排ガス中のNOを酸化力の強いNO₂に転化し、このNO₂の酸化力を利用してフィルターにトラップしたPM分を燃焼する方法が提案されている（特開平1-318715, J.

P. Warren, et. al., "Effects on after-treatment on particulate matter when using the Continuously Regenerating Trap", ImechE 1998 S491/006, B. Carberry, et. al., "A focus on curren

t and future particle after-treatment systems" ImechE 1998 S491/007)。

この方法は、排気中の成分同士の反応を利用したもので、トラップしたPM分を連続的に燃焼することから、連続再生式トラップと呼ばれている。

しかし、現状では、本法の適用条件には制限があり、適用範囲が限られている。例えば、NOからNO₂へ転化するための温度範囲は限られており、200℃以下の条件では困難である。

また、PMを燃焼するために必要なNO₂量の確保、排気中の含有Sによる被毒の問題がある。

【0009】

更に、間欠的な熱制御によって捕集したPMを燃焼浄化する方法も提案されている。

特開平7-189656号公報には、難燃性PMと良燃性PMを分離捕集することにより、フィルターの燃焼再生の効率を高めることが提案されているが、内燃機関の運転条件に応じて排気を切り換える複雑な方法であり、排気上流側の良燃性PM(SOF分の多いPM)トラップで発生する燃焼熱を下流側の難燃性PM(ドライスート分の多いPM)トラップの再生に活用するというものである。

該公報における上流側の良燃性PMトラップは、例えば特開昭61-112716号公報等に提案されているウオームアップ用触媒と同様の役割を果たす、即ち、いわゆる酸化触媒を使ったものであるが、従来の酸化触媒ではSOF燃焼を優先的に燃焼させるための工夫が施されておらず、更には、スート分の付着に対しても考慮がなされていないために、低排温条件での長時間使用に絶えられるかは不明である。

また、内燃機関の吸気絞り制御で排温上昇を行うという煩雑なシステムを併用する場合、上流側の酸化触媒機能付きトラップでの発熱で下流の難燃性PMを完全に燃焼させるための熱量が期待できるかという問題に加え、触媒成分の熱劣化、吸気絞りの跳ね返りも懸念され、長時間の使用に耐えられるかは不明である。

【0010】

また、特開平8-312331号公報には、同じく上流側に酸化触媒を設け、

そこに燃料である軽油を供給、燃焼させることにより排気温度を上げ、下流側のフィルターのスートを燃焼させることが提案されている。この場合にも、触媒成分の熱劣化、燃料供給による燃費悪化等懸念事項が残る。

【0011】

一方、自動車排ガス浄化以外の用途として、繊維状フィルターに各種触媒成分、ゼオライト等を担持したものが提案されている。

例えば、特開平11-290624号公報には、繊維層が2層以上積層されるフィルター材に、酸化珪素、活性炭、ゼオライト、粘土等の機能性薬剤が挟持されてなるフィルターが提案されている。

このなかで、機能性薬剤はパウダー状のものをフィルターに含ませて用いるが、その平均粒径は繊維層の平均目開き孔径より大きいものを用いる。このフィルターは、ポリプロピレン製であり、アンモニアガスの除去性能が調べられているが、自動車エンジンから排出されるパーティキュレートのような粒子の除去、連続的再生に関しては考慮されておらず、耐熱性、パーティキュレートトラップ特性及び燃焼特性は不明である。

【0012】

また、特開平10-290921号公報には繊維性セラミックシートをコルゲート加工したものに、ゼオライト、マンガン(Mn)、銅(Cu)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、銀(Ag)等を担持した脱臭触媒フィルターが提案されているが、粒子の除去、連続的再生に関しては考慮されておらず、自動車エンジンの排気に対する適用性は不明である。

【0013】

上述のように、ディーゼル排気条件、特に温度が200℃以下になる頻度が多い排気条件下では、NO_x浄化が困難であり、また、従来の酸化触媒では、HC、COの酸化浄化が不十分になるという課題がある。

更に、フィルターあるいは触媒成分を組み合わせたフィルターを使用する場合、内燃機関の吸気絞り制御、加熱ヒーター等複雑なシステムが必要であったり、酸化触媒と組み合わせる連続再生法でも走行モード条件全てにおいてPM燃焼反応が可能ではなく、特に200℃以下の低排温条件ではPMが燃えず、フィルターが

目詰まりを起こす等の課題がある。

また、 NO_x 、 HC 、 CO 及び PM （ SOF 、スート）の個別成分に対する各種の除去・浄化技術は、数多く提案されているが、該5成分を同時に高効率浄化できる、いわゆる5-way排気浄化システムは実用化されていない。

【0014】

本発明は、このような従来技術に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、 200°C 以下の低排温条件の頻度が高い排気条件下で、 NO_x 、 HC 、 CO 及び PM （ SOF 、スート）の5つの成分を同時に、しかも高効率で浄化でき、かつ長時間に渡って高い浄化性能を維持できる排気ガス浄化システム及び排気浄化方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、排気ガス中の SOF 分とドライスート分とを分離し、ドライスート分を処理する NO_2 の利用率を高めることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

また、本発明者らは、濾過機能を有する構造体を設置し、内燃機関の運転中に、該内燃機関の出口排気における空燃比（ A/F ）を変動させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】

即ち、本発明の排気ガス浄化システムは、排気ガス流路の上流側に、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が 200°C 以下のときに窒素酸化物を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、

その触媒の下流側に、上記炭素粒子を捕捉し、かつ炭化水素類、一酸化炭素及び一酸化窒素を酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成ることを特徴とする。

【0017】

また、本発明の排気ガス浄化システムの好適形態は、上記フロースルー型モノ

リス触媒が、比表面積が $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上かつ平均細孔径が $1 \sim 10 \text{ nm}$ の耐火性無機酸化物に、白金を含有させて成るハニカム状触媒であることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記フロースルー型モノリス触媒が、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する SO_2 吸着酸化部位と排気ガス温度が 200°C 以下のときに窒素酸化物を吸着する NO_x 吸着部位とを有し、該 SO_2 吸着酸化部位を該 NO_x 吸着部位の上流側に配設して成ることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

更にまた、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記フィルター触媒が、繊維状耐火性無機化合物を有し、該繊維状耐火性無機化合物が白金を含有することを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

また、本発明の排気ガス浄化システムの他の好適形態は、上記フィルター触媒が、白金を含む触媒成分をフィルターに担持して成ることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

更に、本発明の排気ガス浄化システムの更に他の好適形態は、上記フロースルー型モノリス触媒の下流側に、炭化水素類を吸着する HC 吸着触媒部位を配設して成ることを特徴とする。

【 0 0 2 2 】

更にまた、本発明の排気浄化方法は、上記排気ガス浄化システムを用いた排気浄化方法であって、

内燃機関の運転中に、該内燃機関の出口近傍の排気ガスの空燃比 A/F を変動させることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の排気浄化方法の好適形態は、内燃機関への吸入空気量、燃料噴射タイミング、排気還流率、燃料噴射量、噴射圧力を調整して、排気ガスの空燃比 A/F を 14.7 未満にするとともに、上記 NO_x 吸着部位の入口近傍の排気

ガスの水素比率を全還元剤成分に対して 0.7 以上、排気ガスの温度を 500℃ 以上に制御することを特徴とする。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

なお、「%」は、特記しないかぎり、質量百分率を示す。

本発明の排気ガス浄化システムは、上述のように、排気ガス流路の上流側に、排気ガス中の SOF 分を吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が 200℃ 以下のときに NO_x を吸着する機能と、炭素粒子を通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、その触媒の下流側に、上記炭素粒子を捕捉し、かつ HC 類、CO 及び NO を酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成る。

【0025】

本発明の排気ガス浄化システムは、SOF 分とドライスート分とを分離して処理することにより、量的に限られた排気ガス中の NO₂ を有効利用し、その利用率を高めて効果的にドライスート分を燃焼浄化できることを、本発明者らが見出したことに起因する。

【0026】

特に、ディーゼル排気中の PM の処理には、フィルターが不可欠であるが、このフィルターに捕捉された PM の処理、即ちフィルター再生には強い酸化力を持つ NO₂ の作用を活用するのが有利である。

【0027】

上記 PM には、SOF 分、S 分及びドライスートが含まれ、排気ガス中の NO₂ は SOF と反応しやすいので、SOF を優先的に酸化する。その後、NO₂ は NO に戻る。

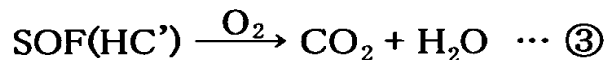
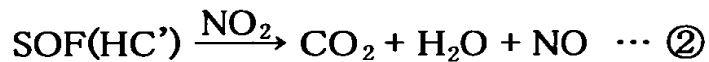
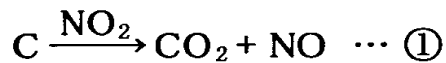
その結果、SOF よりも難燃性である、ドライスートが酸化されずに残ってしまう。即ち、ドライスートを燃焼させるには、酸化剤として、酸化力の強い NO₂ をもっぱら利用することが重要である。

【0028】

従来のフィルター触媒においては、排気ガス浄化の際、さまざまな反応が起こっており、特に、S O F とドライスートについては、次式①～③

【 0 0 2 9 】

【化 1】



【 0 0 3 0 】

で表される反応により、浄化される。

上記式①及び②の反応では、 NO_2 が消費され、上記式③の反応では、 O_2 が消費される。

また、S O F を浄化する反応である上記式②と③とでは、式②の反応が優勢である。

従って、上記式②で NO_2 が優先的に消費されてしまい、 NO_2 が減り、上記式①の反応が十分に起こらず、C が燃焼しきれずに残って、フィルターの目詰まりを起こす。

【 0 0 3 1 】

本発明の排気ガス浄化システムにおいては、S O F 分とドライスート分とを分離し、上記式②の反応を抑えて、上記式③の反応によって主に O_2 で S O F 分を浄化するので、 NO_2 の消費を抑えることができ、上記式①のドライスートの燃焼における NO_2 利用率を高めて、量的に限られた排気ガス中の NO_2 を有効に利用できる。

【 0 0 3 2 】

本発明の排気ガス浄化システムは、S O F 分を酸化する部位、即ち上記フロースルー型モノリス触媒と、ドライスートを燃焼するための部位、即ち上記フィルター触媒とから成り、排気ガス中に混在している S O F 分とドライスートを分離して、処理する。

即ち、上流側の触媒で、ドライストよりも燃焼しやすいSOFを燃焼させ、下流側の触媒のフィルター機能により、ドライストを捕捉・燃焼させる。

【0033】

本発明は、排気ガス流路の上流側と下流側にそれぞれ別種の触媒を配置した点で、構成上は従来技術における連続再生式トラップや間欠燃焼トラップと同様であるが、本発明の排気ガス浄化システムにおいて上流側に配置される上記フロースルー型モノリス触媒は、SOF分を選択的に分離浄化する点で、従来技術とは異なる。

上記フロースルー型モノリス触媒は、排気ガス中のSOF分の吸着に有利な細孔を有し、該触媒にSOF分が吸着されるが、ドライストは吸着されずに、該触媒を通過し、下流側に配設された上記フィルター触媒に流され、捕捉される。

従って、上記フロースルー型モノリス触媒にドライストが堆積されるのを防止し、吸着SOF分を選択的に酸化浄化することができる。

【0034】

また、上記触媒にドライストが堆積するのを防ぐには、上記フロースルー型モノリス触媒の触媒層には $10\mu\text{m}$ 程度の細孔を生じさせないことと、担体には開口率の比較的大きなフロースルー型のものを使用することも重要である。

【0035】

また、上記フロースルー型モノリス触媒は、必ずしもNOをNO₂に転化する能力は必要ではない。該触媒において、SOFを酸化する際にNO₂をできるだけ消費せずに、O₂を酸化剤としてSOFを浄化处理し、下流側の上記フィルター触媒において、NO₂を酸化剤としてドライスト进行处理する。

従って、本発明の排気ガス浄化システムによれば、燃えにくいドライストを効率よく燃焼させ、フィルター機能を維持させることができる。

【0036】

上記フロースルー型モノリス触媒は、平均細孔径が $1\sim 10\text{nm}$ の耐火性無機酸化物（メソ多孔体）に、Ptを含有させて成るハニカム状触媒であることが好ましい。

上記耐火性無機酸化物は、珪素（Si）、アルミニウム（Al）、チタン（T

i) 又はジルコニウム (Zr) 及びこれらの任意の組み合わせに係る金属酸化物を含有することが好ましく、該耐火性無機酸化物は、上記フロースルー触媒だけでなく、上記フィルター触媒にも用いられ、上記金属酸化物は、これら両触媒に使用される多孔質担体として適している。

また、上記耐火性無機酸化物の平均細孔径が $1 \sim 10 \text{ nm}$ であると、SO₂ 分を捕らえるのに有利であり、また Pt を触媒成分として含有すると、該触媒上で SO₂ 分を優先的に酸化することができる。

【0037】

更に、触媒中に Pt をよく分散させると、高効率で SO₂ 分を酸化することができる。Pt をよく分散させるには、比表面積が $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の高表面積材料を用いることが好ましく、高表面積材料としては、例えば、メソポーラス材として知られているものが挙げられる。

他には、粘土鉱物やゼオライトも挙げられ、これらも平均細孔径が $1 \sim 10 \text{ nm}$ であり、かつメソポーラス材と同様に Pt をよく分散させることができ、好適である。

なお、上記粘土鉱物のうち、層状粘土鉱物は二次元構造であるため、比較的細孔容積を大きくすることが可能な膨潤性のものを用いると、効果的である。

【0038】

上記膨潤性粘土鉱物としては、具体的には、モンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物が好ましい。

また、上記ゼオライトとしては、MFI 型ゼオライト、ゼオライト β 、モルデナイト、USY 又はフェリエライト及びこれらの任意の組み合わせに係るものを用いることができる。

上記スメクタイト系粘土鉱物又は上記ゼオライトを単独で用いたり、複数のスメクタイト系粘土鉱物やゼオライトを混合して用いてもよいが、特に、SO₂ 分を捕らえるのに有効なメソ孔を形成するには、混合して用いたほうが効果的である。

なお、上記耐火性無機酸化物の平均細孔径は、 $1 \sim 4 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

【 0 0 3 9 】

また、上記フロースルー型モノリス触媒及び上記フィルター触媒は、セリウム (Ce)、ランタン (La)、ジルコニウム (Zr)、鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg) 又はカリウム (K) 及びこれらの任意の組み合わせに係る金属を含有することが好ましい。

これらの金属を含有することによって、排気ガス温度が 200℃ 以下のような低排気温度条件のときでも、NO_x を吸着することができるので、SOF 分やドライスート等の PM の燃焼効率を高めることができる。

例えば、エンジン始動時のコールドで排出される NO_x を、一時的に上記両触媒表面上に貯え、NO₂ とドライスートとの反応が開始される排気温度にまで昇温されたところで、NO₂ を上記両触媒表面から放出し、ドライスートを効果的に燃焼浄化することができる。

【 0 0 4 0 】

また、上記フロースルー型モノリス触媒を分割し、排気ガス中の可溶性有機化合物を吸着及び酸化する SOF 吸着酸化部位と排気ガス温度が 200℃ 以下のときに窒素酸化物を吸着する NO_x 吸着部位とを設け、該 SOF 吸着酸化部位を該 NO_x 吸着部位の上流側に配設することが好適である。このときは、より一層高い浄化効率を実現できる。即ち、SOF 分は NO_x 吸着部位にある触媒表面を覆ってしまうため、200℃ 以下の比較的低温条件で、NO_x 吸着部位が SOF 分に接触しないようにすることが重要であり、SOF 分を効率良く吸着できる材料を用いた SOF 吸着酸化部位を NO_x 吸着部位の上流側に配置することが有効である。

【 0 0 4 1 】

また、本発明の触媒システムでは、内燃機関の出口排気における空気／燃料比率（以下、「空燃比 A/F」という）を変動させることで、排気ガスの温度と還元剤量を制御することができ、これにより、特に NO_x の浄化を促進できる。

具体的には、排気ガスの空燃比 A/F が 14 未満であるときに、上記 NO_x 吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率を全還元剤成分に対して 0.5 以上となるように制御する水素比率制御手段を用いることが好適であり、極めて高効率に

浄化が行える。

なお、排気ガスのA/F制御は、例えば、コモンレールと一般的に呼ばれる蓄圧式噴射装置を備えるディーゼルエンジンでは、燃料噴射量、噴射時期、噴射圧力及び空気吸入量などを制御し、排気ガスへの未燃の炭化水素、CO、H₂などの還元成分濃度を相対的に高めることで行うことができる。

【0042】

また、200℃以下の低排温条件における排気浄化を促進するには、上記NO_x吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率を全還元剤成分に対して0.5以上にすることが好適である。即ち、かかる低排温条件では、HCやCOが吸着NO_xを還元するより優先的に自身が触媒に吸着してしまい、十分なNO_x還元速度が得られないことがあるが、H₂は還元力が強く、該低温条件でも還元剤として有効に作用するので、H₂濃度を維持しながらCOやHCを低減させ、高効率浄化が可能となる。なお、上記水素比率が0.5未満では、上記HC、COの吸着がより優勢となり、十分なNO_x還元速度が得られなくなる。

このような水素(H₂)／還元剤比条件を作り出すには、エンジンの燃焼制御やNO_x吸着材の上流側に排気調整用の特殊な触媒を配置することができる。

具体的には、上記NO_x吸着部位の排気上流側に上記水素比率制御手段として、白金(Pt)、パラジウム(Pd)又はロジウム(Rh)、又はこれらの任意の組合せに係る貴金属と、セリウムと(Ce)を含有するH₂供給触媒を用いることができる。これより、排気ガス中のCOやHCを選択的に除去することができる。

なお、現時点ではこのメカニズムは不明であるが、本発明者らは、該触媒が、酸素の残存した雰囲気中で、H₂を殆ど消費することなく専らCOやHCを選択的に酸化することを見出した。具体的には、上記含有貴金属の60%以上をCeに担持することで著しい効果が発現すると考えられる。

また、このようなH₂供給触媒は、上記SOF吸着酸化部位と同一のモノリスハニカム担体上に配置してもよい。

【0043】

また、排気ガス流路の下流側に配設する上記フィルター触媒は、フィルターに

Ptを含む触媒成分を担持させることや、繊維状耐火性無機化合物を有し、これにPtを含有させることにより、捕捉したドライスートの燃焼を効果的に促進でき、高い触媒再生効果を得ることができる。

上記フィルター触媒内では、次式④



で表されるNO酸化反応と、上記式④で表されるNO₂によるドライスートの酸化反応が繰り返し起こり、酸化剤としてのNO₂の利用率が高められ、ドライスートを効率よく浄化することができる。

また、上記フィルター触媒は、Ptを触媒として、HC、COやNO等の他の排気ガス成分も浄化する。

【0044】

また、上記フィルター触媒は、上述のように、上記CeやLa等の金属と、上記SiやAl等の金属酸化物を含有することが好ましく、該金属酸化物の平均粒子径は、0.05 μm以下のものであって、かつ該金属酸化物に上記Ptを担持することが好ましい。

上記繊維状耐火性無機化合物へのPtの担持は、フィルターの目を閉塞させないでPM粒子と触媒成分との接触確率が高くなるように、例えば、平均粒径が、0.05 μm以下の超微粉の酸化物をフィルターに塗布した後、Pt水溶液に含浸担持する等の方法によることが好ましい。なお、粒径の大きな金属酸化物を用いると、フィルターの外壁表面に担持され、フィルターの気孔が閉塞し、低PM捕集量で高圧力損失となり好ましくない。

また、上記CeやLa等の金属及び上記SiやAl等の金属酸化物とPtとを組合わせると、フィルターに堆積したPMを燃焼除去するときに優れた効果が発揮される。即ち、PM粒子は、Pt及び上記成分の中に分散捕集され、Pt成分との接触点で触媒燃焼効果により300℃程度の比較的低排温条件でも酸化され得る。更に、空燃比A/F変動時の、特に還元成分の濃度が増える場合や昇温制御を行う場合は、上記触媒燃焼作用が核となって拡散的にPMの燃焼を促進し、速やかに再生が行われる。

【0045】

・なお、上記フィルター触媒は、セラミック繊維から成るフィルターを用いることが好ましい。具体的には、SiCやコージェライトなどを用いて成るハニカム状モノリス構造物の貫通孔を交互に目詰したチェッカードハニカムフィルターや繊維状耐火性無機化合物を束ねて得られる織布又は不織布を円筒状、蛇腹状などに成形したものをを用いることができる。

繊維タイプのフィルターは、圧力損失を抑えつつ、粒子の捕集効率も高いという利点があり、ガス接触面積が大きく、触媒成分を高分散担持しやすくなるので有利である。

コージェライト、ムライトやSiC等から成るセラミック焼結体やメタルフォームから成るフィルターは、目詰まりを起こしやすく、上記Pt等の触媒成分を担持させるには好ましくない。そこで、セラミック焼結体からなるフィルターに触媒成分を担持するにあたっては、特に、該酸化物の超微粒子を用い、それをフィルター気孔内に十分に分散担持することが必要であり、真空吸引により気孔内に気泡が残らないような工夫が要求される。セラミック製チェッカードハニカム型のフィルターは、比較的接触表面積が大きく、高捕集率で低圧損という優れた特性を備える。

【0046】

更に、上記フィルター触媒は、上記セラミック繊維から成るフィルターのほかに、金属酸化物のファイバーをコイル状に巻いて、円筒形に成形したもの、ファイバーを織って適当な形状に成形したものなど、さまざまなものが考えられるが、使用空間に応じて適宜選択すればよい。

なお、本発明はディーゼル排気ガスの浄化だけでなく、他の内燃機関の排気ガスの浄化にも使用することができる。

【0047】

また、本発明では、上記フロースルー型モノリス触媒の下流側に、SOFを除く炭化水素(HC)類を吸着するHC吸着触媒部位を配設することが好適である。これより、特にエンジン始動時(いわゆる冷間時)のHCを効率よく除去することが可能となる。なお、HC吸着触媒部位は、上記フィルター触媒より排気上流側及び／又は上記フィルター触媒上に配設することができる。

【 0 0 4 8 】

更に、上記フィルター触媒は、2段以上に分割し直列に配置することができる。これより、PM捕捉率を大幅に高めることができる。

このような多段型のフィルター触媒においては、排気上流側に比較的濾過効率の低い繊維状耐火性無機化合物をフィルター状などで配置し、その下流側に耐火性無機化合物の焼結体を配置することが有効である。繊維状耐火性無機化合物に触媒成分を分散担持したフィルター触媒であれば、排気ガスの圧力でPM粒子が、触媒成分の担持された繊維の狭い隙間を、繊維を押し分けながら移動するため、PM粒子と触媒成分との接触確率が高まり、極めて有利である。

【 0 0 4 9 】

本発明の排気ガス浄化システムを長時間使うには、フィルターに堆積するPMを燃焼除去する、いわゆる再生処理、更には燃料中の残量硫黄分がNO_x吸着材に蓄積することによる劣化を解除するための硫黄分脱着処理が必要になる。

このため、本発明の排気浄化方法では、内燃機関（エンジンなど）の運転中に、該内燃機関の出口近傍の排気ガスの空燃比A/Fを変動させる。代表的には、排気ガスの空燃比A/F、NO_x吸着部位の入口近傍の排気ガスの水素比率、及び排気ガスの温度を制御することが好適である。

ここで、上記排気ガスのA/Fは、14.7未満に制御することがよく、例えば、上述したように、コモンレールを備えるディーゼルエンジンでは、内燃機関への吸入空気量、燃料噴射タイミング、排気還流（EGR）率、燃料噴射量、噴射圧力などを調整して、排気への未燃の炭化水素、CO、H₂などの還元成分濃度を相対的に高めることで達成できる。14.7以上では、過剰に存在する酸素による炭化水素、CO、H₂などの還元成分の酸化が優勢となるため、硫黄分の吸着効果が低下することがある。

このとき、還元剤中において比較的還元力の強いH₂濃度の割合を高めると、NO_x吸着材からの硫黄分の脱離が極めて容易になり、500℃程度の温度条件でもNO_x吸着材の硫黄被毒解除（再生）処理が可能になる。具体的には、水素比率は全還元剤成分に対して0.7以上に制御することがよい。0.7未満では、硫黄分の効果が不十分となり、硫黄脱離促進効果が現れないことがある。

【 0 0 5 0 】

かかる水素比率の制御には、エンジンの燃焼制御や NO_x 吸着材の上流側に排気調整用の特殊な触媒を配置する方法などが例示できる。

上記特殊な触媒としては、具体的には、上述の H_2 供給触媒と同仕様のもの（ Pt 、 Pd 、 Rh 及び Ce など）を有効に使用できる。但し、排気温度が 500°C 以上の場合には、 H_2 濃度を相対的に高めるメカニズムが異なると推察できる。この場合は、排気ガス中の CO と水とのいわゆる CO 水性ガスシフト反応により、 CO が消費されるとともに H_2 が生成されと考えられる。この CO 水性ガスシフト反応を促進する触媒として上記 H_2 供給触媒は有効である。

【 0 0 5 1 】

また、かかる H_2 供給触媒上では、 SOF を含む炭化水素類の触媒燃焼反応が起り、排気温度が高められる。これにより、排気下流の NO_x 吸着材（ NO_x 吸着部位）、更にはフィルターやその近傍の温度が高められることで、上記 NO_x 吸着材からの硫黄脱離が促進され、フィルター（フィルター触媒）上に堆積した PM の燃焼が促進され得る。

フィルターに堆積した PM の燃焼は、上述した制御方法でフィルターの温度を高めた後、通常の運転モードに戻すだけで行うことができる。この際、排気中の酸素濃度が高められるので、燃焼が拡散し、 PM は酸化浄化される。このような排温制御は、一定燃料消費量毎に行ったり、フィルターの圧力損失を検出し、ある既定値以上で行うことができる。

【 0 0 5 2 】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

（実施例 1）

（1） SOF 燃焼用フロースルー型モノリス触媒の製造

硝酸ランタン水溶液と Pt 濃度が約 4 % のジニトロジアンミン Pt 水溶液を用い、含浸法によって比表面積約 $830\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 3.2 nm のポー

ラスシリカに、Pt および La をそれぞれ 4.0%、1.0% 担持した。得られた粉末を、ペーナイト粉末と 3 : 1 の重量比で混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1% 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 60 分間粉碎してスラリーを得た。

該スラリーを 1 平方インチ当たり 300 セルの通気孔を有するコージェライトハニカム 1.5 L にコーティング、乾燥、焼成の過程を得て、SOF 燃焼除去用フロースルー型モノリス触媒 1 を形成した。混合粉末のハニカムへのコーティング量は 75 g/L であった。

【0054】

(2) ファイバー製フィルター触媒の製造

硝酸セリウム水溶液と Pt 濃度が約 4% のジニトロジアンミン Pt 水溶液の混合水溶液を用意し、比表面積が約 $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が約 $0.03 \mu\text{m}$ の微粉アルミナを含浸した後、 110°C で 8 時間以上乾燥し、さらに 500°C で 2 時間焼成して、該アルミナに対して Pt を約 1%、Ce を約 3.5% 含有する Pt/Ce・アルミナ粉末を得た。この Pt/Ce・アルミナ粉末に硝酸酸性アルミナゾルを 1.0% 加え、さらに水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 60 分間粉碎してスラリー液を得た。

一方、シリカーアルミナーボリアの 3 成分からなるファイバー（平均径；約 $20 \mu\text{m}$ ）を用意し、これらファイバー表面上に上記スラリーを吹き付け法により、コーティングし、次いで乾燥、焼成工程を経て、触媒粉末粒子を固定した。ファイバー表面上への触媒塗布量は 35% であった。

得られたファイバーをコイル状に巻いて円筒型フィルター触媒を形成した。該円筒型フィルター触媒は、内径 80 mm、長さ 270 mm であり、ファイバーの厚さは約 10 mm とした。

以上のようにして得られた SOF 燃焼用フロースルー型モノリス触媒 1.5 L と円筒型フィルター触媒を前後に組み合わせて、本例の排気ガス浄化システム 1 とした。

【0055】

(実施例 2) ~ (実施例 5)

実施例 1 の S O F 燃焼用フロースルー型モノリス触媒を製造する際、硝酸ランタン水溶液を、各実施例 2 ～ 5 において、それぞれ硝酸セリウム水溶液、硝酸鉄水溶液、硝酸マグネシウム水溶液、硝酸ジルコニル水溶液とした以外は、同様の操作を繰り返し、排気ガス浄化システム 2 ～ 5 を得た。

【 0 0 5 6 】

(実施例 6) ～ (実施例 9)

実施例 1 のファイバー製フィルター触媒を製造する際、硝酸セリウム水溶液を、各実施例 6 ～ 9 において、硝酸ランタン水溶液、硝酸鉄水溶液、硝酸マグネシウム水溶液、硝酸カリウム水溶液とした以外は、同様の操作を繰り返し、各例の排気ガス浄化システム 6 ～ 9 を得た。

【 0 0 5 7 】

(実施例 1 0) ～ (実施例 1 2)

実施例 1 の S O F 燃焼用フロースルー型モノリス触媒を製造する際、比表面積約 $830 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 3.2 nm のポラスシリカを、比表面積約 $420 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 5.5 nm のモンモリロナイト、比表面積約 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 7.8 nm のヘクトライト、比表面積約 $480 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 2.8 nm のゼオライト β とした以外は、同様の操作を繰り返し、各例の排気ガス浄化システム 1 0 ～ 1 2 を得た。

【 0 0 5 8 】

(実施例 1 3)

(1) S O F 吸着酸化用フロースルー型触媒の製造

硝酸ランタン水溶液と P t 濃度が約 4 % のジニトロジアンミン P t 水溶液を用い、含浸法によって比表面積約 $830 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 3.2 nm のポラスシリカに、P t および L a をそれぞれ 4.0 %、1.0 % 担持した。得られた粉末を、ペーマイト粉末と 3 : 1 の重量比で混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1 % 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 6 0 分間粉碎してスラリー液を得た。該スラリーを 1 平方インチ当たり 4 0 0 セルの通気孔を有するコージェライトハニカム 0.8 L にコーティングし、乾燥、焼成の過程を得て、S O F 燃焼除去用フロースルー型触媒 1 を形成

した。混合粉末のハニカムへのコーティング量は約 100 g/L であった。

【0059】

(2) NO_x 吸着フロースルー型触媒の製造

硝酸ランタン水溶液と Pt 濃度が約 4 % のジニトロジアンミン Pt 水溶液および Rh 濃度が約 3 % の硝酸ロジウム水溶液を用い、含浸法によって比表面積約 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性アルミナに、 Pt および Rh をそれぞれ 4.0 %、0.8 % 担持した。得られた粉末を、ペーマイト粉末と 3 : 1 の重量比で混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1 % 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 60 分間粉碎してスラリー液を得た。該スラリーを 1 平方インチ当たり 400 セルの通気孔を有するコージェライトハニカム 1.2 L にコーティングし、乾燥、焼成の過程を経て、ハニカム触媒を得た。得られた触媒を酢酸バリウム溶液に、含浸し、乾燥、焼成の工程を経て、ハニカム型 NO_x 吸着触媒を形成した。混合粉末のハニカムへのコーティング量は約 150 g/L であった。

【0060】

(3) コージェライトハニカム型フィルター触媒の製造

比表面積が約 $55 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が約 $0.03 \mu\text{m}$ の微粉アルミナを分散したスラリー状水溶液を準備し、1 平方インチ当たり約 300 セルの通気孔を交互に目詰めしたコージェライト製のチェツカードハニカム型フィルター 1.7 L にコーティングし、真空吸引して、フィルター気孔内に該微粉アルミナを分散担持した後、乾燥、焼成の過程を経て、フィルター気孔内壁に微粉アルミナを固定した。

一方、硝酸セリウム水溶液と Pt 濃度が約 4 % のジニトロジアンミン Pt 水溶液の混合水溶液を用意し、そこに、上記フィルターを漬して Pt と Ce をフィルター壁内アルミナ上に吸着担持させ、コージェライトハニカム型フィルター触媒を得た。

以上のように得られた SO_2 燃焼用フロースルー型触媒 0.8 L と NO_x 吸着フロースルー型触媒 1.2 L およびコージェライトハニカム型フィルター触媒 1.7 L を直列に組み合せて、排気ガス浄化システム 13 を得た。

【 0 0 6 1 】

(実施例 1 4)

(1) H_2 供給触媒の製造

酸化ランタンを Pt 濃度が約 4 % のジニトロジアンミン Pt 水溶液に含浸させ、乾燥、焼成の工程を経て、Pt / CeO_2 触媒粉を得た。これに、比表面積約 $220 m^2 / g$ の活性アルミナ粉末およびベーマイト粉末を混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1 % 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 6 0 分間粉碎してスラリー液を得た。該スラリーを 1 平方インチ当たり 6 0 0 セルの通気孔を有するコージェライトハニカム 1 . 0 L にコーティングし、乾燥、焼成の過程を経て、ハニカム触媒を得た。混合粉末のハニカムへのコーティング量は約 1 5 0 g / L であった。

一方、コージェライトハニカム型フィルター 0 . 9 L に、実施例 1 3 と同様にして、超微粉アルミナと Pt および Ce を分散担持させ、直列に組み合わせて、コージェライトハニカム型フィルター触媒を得た。

以上のように得られた H_2 供給触媒と SOF 燃焼用触媒、および実施例 1 3 で得た NO_x 吸着触媒および上記コージェライトハニカム型フィルター触媒 0 . 9 L を 2 個を直列に組み合わせて、排気ガス浄化システム 1 4 を得た。

【 0 0 6 2 】

(実施例 1 5)

(1) H_2 供給 / SOF 吸着酸化触媒の製造

酸化ランタンを Pt 濃度が約 4 % のジニトロジアンミン Pt 水溶液に含浸させ、乾燥、焼成の工程を経て、Pt / CeO_2 触媒粉を得た。これに、比表面積約 $220 m^2 / g$ の活性アルミナ粉末およびベーマイト粉末を混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1 % 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 6 0 分間粉碎してスラリー液を得た。該スラリーを 1 平方インチ当たり 6 0 0 セルの通気孔を有するコージェライトハニカム 1 . 5 L にコーティングし、乾燥、焼成の過程を経て、ハニカム触媒を得た。混合粉末のハニカムへのコーティング量は約 1 0 0 g / L であった。

一方、硝酸ランタン水溶液と Pt 濃度が約 4 % のジニトロジアンミン Pt 水溶

液を用い、含浸法によって比表面積約 $830 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 3.2 nm のポーラスシリカに、Pt および La をそれぞれ 4.0% 、 1.0% 担持した。得られた粉末を、ペーマイト粉末と $3:1$ の重量比で混合し、さらに硝酸酸性アルミナゾルを 1% 加え、水と混合し、直径 7 mm のアルミナボールを入れた磁性ボールミルポットで 60 分間粉碎してスラリー液を得た。該スラリーを上記ハニカム上にさらにコーティングし、乾燥、焼成の過程を得て、フロースルー型 H_2 供給 / SOF 吸着酸化触媒を形成した。SOF 吸着酸化触媒の混合粉末のハニカムへのコーティング量は約 100 g/L であった。

以上のように得られた H_2 供給 / SOF 燃焼用触媒と、実施例 13 で得られた NO_x 吸着触媒および実施例 1 のフィルター触媒と実施例 14 のコージェライトハニカム型フィルター触媒 0.9 L を直列に組み合わせて、排気ガス浄化システム 15 を得た。

【 0 0 6 3 】

(実施例 16)

NO_x 吸着触媒の後段に、HC 吸着触媒を配置した以外は、実施例 15 と同様の操作を繰り返し、排気ガス浄化システム 16 を得た。

【 0 0 6 4 】

(実施例 17)

H_2 供給触媒の製造において Pt / CeO_2 触媒粉に、混合する比表面積約 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性アルミナ粉末を Pt が 2% 担持された活性アルミナに代えた以外は、実施例 14 と同様の操作を繰り返し、排気ガス浄化システム 17 を得た。

【 0 0 6 5 】

(比較例 1)

実施例 1 の SOF 燃焼用フロースルー型モノリス触媒の製造過程において、ポーラスシリカを比表面積が $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 20 nm のシリカとした以外は同様の操作を繰り返し、本例の排気ガス浄化システム R1 を得た。

【 0 0 6 6 】

(比較例 2)

・実施例 1 1 における比表面積約 $280\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 7.8 nm のヘクトライトを、比表面積約 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径約 12 nm のポーラスアルミナとした以外は、同様の操作を繰り返し、本例の排気ガス浄化システム R 2 を得た。

【 0 0 6 7 】

〔排気ガス浄化システムの性能試験〕

コモンレールシステムを備えた 4 気筒 2.5 L の直噴型ディーゼルエンジンを備えたエンジンダイナモ装置を用いて、実施例になる排気ガス浄化システムの 5 成分 (NO_x 、HC、CO、PM(SOF+SOOT)) の浄化性能を評価した。

本評価装置では、該システム入口温度は、エンジンの負荷を変えることにより制御できるようになっている。本発明における排気ガス浄化システムの性能評価法としては、該システム入口温度を 250°C で一定にして圧力損失および PM 低減率を評価する定常性能評価法と、該システム入口温度を 150°C で 3 分保持した後 350°C で 30 秒間保持するパターンを繰り返す過渡性能評価法を用いた。

いずれの評価法においても、運転 40 秒間に 2 秒間の間隔で $A/F = 11.5$ の排気条件になるように吸気絞り、ポスト噴射を行った。

尚、本評価試験においてはスウェーデンクラス 1 軽油を燃料に用いた。

【 0 0 6 8 】

表 1 には、性能試験例の結果を示した。表中の圧力損失変化と NO_x 、HC、CO 及び PM の除去率の値は、試験 10 時間後の結果で示した。

また、図 1 ～ 5 に、本発明に係る排気ガス浄化システムの構成の一例を示した。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

| 実施例 | フィルタ触媒システムの構成 | | | | 定常性能評価 | | | | 過渡性能評価 | |
|-----|---------------------|-------------------------|-------------|------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|---|
| | フロースルー型触媒担持成分 | | | フィルタ担持触媒成分 | NOx 除去率 (%) | HC 除去率 (%) | CO 除去率 (%) | PM 除去率 (%) | 圧損変化 (mmHg) | |
| | | SOF吸着 材平均細 孔径(nm) | | | | | | | | |
| 1 | Pt/La・SiO2 | | 3.2 | Pt/Ce・SiO2 | 52 | 73 | 90 | 75 | -4 | |
| 2 | Pt/Ce・SiO2 | | 3.2 | Pt/Ce・SiO2 | 53 | 72 | 89 | 80 | 4 | |
| 3 | Pt/Fe・SiO2 | | 3.2 | Pt/Ce・SiO2 | 48 | 72 | 93 | 77 | 0 | |
| 4 | Pt/Mg・SiO2 | | 3.2 | Pt/Ce・SiO2 | 49 | 72 | 92 | 72 | -8 | |
| 5 | Pt/Zr・SiO2 | | 3.2 | Pt/Ce・SiO2 | 50 | 70 | 89 | 78 | 1 | |
| 6 | Pt/La・SiO2 | | 3.2 | Pt/La・SiO2 | 52 | 72 | 90 | 72 | -5 | |
| 7 | Pt/La・SiO2 | | 3.2 | Pt/Fe・SiO2 | 50 | 70 | 90 | 74 | -4 | |
| 8 | Pt/La・SiO2 | | 3.2 | Pt/Mg・SiO2 | 51 | 69 | 92 | 74 | -5 | |
| 9 | Pt/La・SiO2 | | 3.2 | Pt/K・SiO2 | 52 | 71 | 90 | 78 | 0 | |
| 10 | Pt/La・Mont | | 5.5 | Pt/Ce・SiO2 | 53 | 72 | 88 | 72 | -6 | |
| 11 | Pt/La・Hect | | 7.8 | Pt/Ce・SiO2 | 53 | 69 | 88 | 80 | 5 | |
| 12 | Pt/La・ZEO-β | | 2.8 | Pt/Ce・SiO2 | 48 | 78 | 90 | 80 | 4 | |
| 13 | Pt/La・SiO2 | | Pt/Ba・Al2O3 | 2.8 | Pt/Fe・Al2O3 | 65 | 72 | 91 | 80 | 4 |
| 14 | Pt/Ce | Pt/La・SiO2 | Pt/Ba・Al2O3 | 2.8 | Pt/Fe・Al3O3 | 71 | 74 | 90 | 80 | 4 |
| 15 | Pt/Ce Pt/La・SiO2 | | Pt/Ba・Al2O3 | 2.8 | Pt/Fe・Al2O3 | 72 | 74 | 92 | 80 | 4 |
| 16 | Pt/Ce | Pt/La・SiO2 | Pt/Ba・Al2O3 | 2.8 | ZEO-β Pt/Fe・Al2O3 | 70 | 85 | 91 | 80 | 4 |
| 17 | Pt/Ce Pt/Al2O3 | Pt/La・SiO2 | Pt/Ba・Al2O3 | 2.8 | Pt/Fe・Al2O3 | 67 | 70 | 92 | 80 | 4 |
| 比較例 | | | | | | | | | | |
| R1 | Pt/SiO2 | | 20 | Pt/Ce・SiO2 | 32 | 68 | 88 | 90 | 25 | |
| R2 | Pt/La・Al2O3 | | 12 | Pt/Ce・SiO2 | 40 | 65 | 85 | 86 | 14 | |

【0070】

上記表 1 より、本発明の範囲に属する実施例の排気ガス浄化システムでは、圧

力損失の上昇を殆ど起こさずに、5成分を高い除去率で浄化していることが分かる。

【0071】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、排気ガス中のSOF分とドライスート分とを分離し、ドライスート分を処理するNO₂の利用率を高めること、濾過機能を有する構造体を設置し、内燃機関の運転中に、該内燃機関の出口排気における空燃比(A/F)を変動させることとしたため、200℃以下の低排温条件の頻度が高い排気条件下で、NO_x、HC、CO及びPM(SOF、スート)の5つの成分を同時に、しかも高効率で浄化でき、かつ長時間に渡って高い浄化性能を維持できる排気ガス浄化システム及び排気浄化方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の排気ガス浄化システムの一実施例を示す断面図である。

【図2】

本発明の排気ガス浄化システムの他の実施例を示す断面図である。

【図3】

本発明の排気ガス浄化システムの更に他の実施例を示す断面図である。

【図4】

本発明の排気ガス浄化システムの他の実施例を示す断面図である。

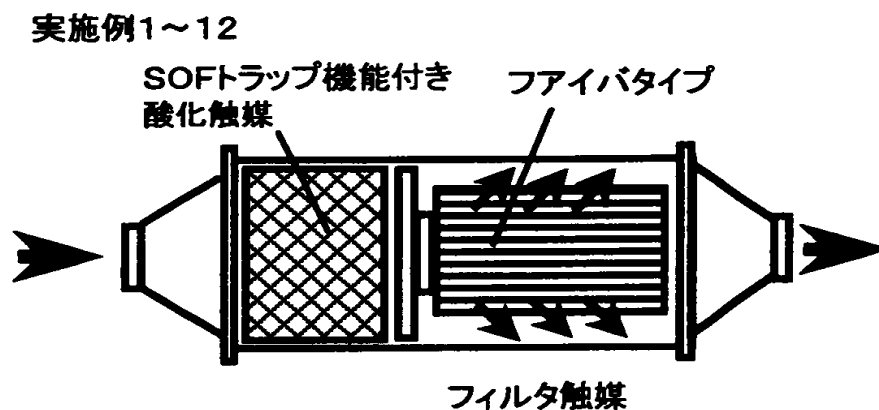
【図5】

本発明の排気ガス浄化システムの更に他の実施例を示す断面図である。

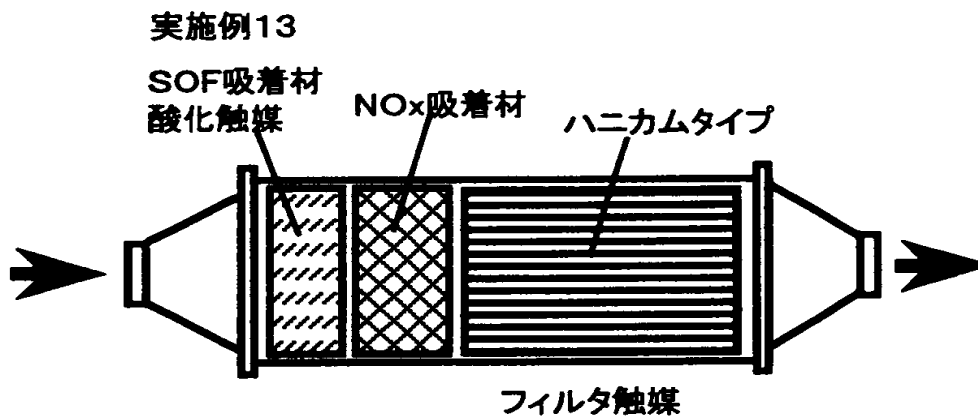
【書類名】

図面

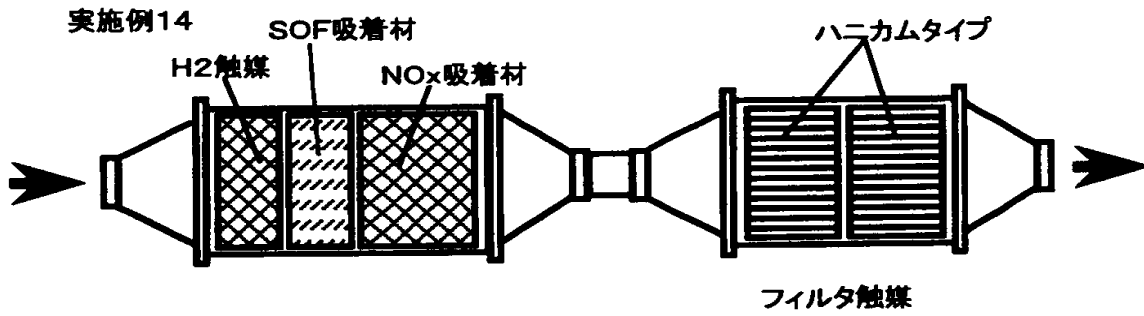
【図1】



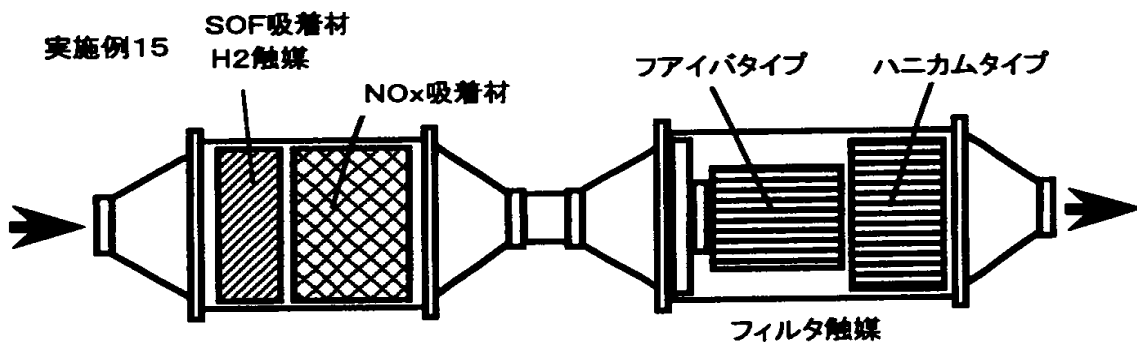
【図2】



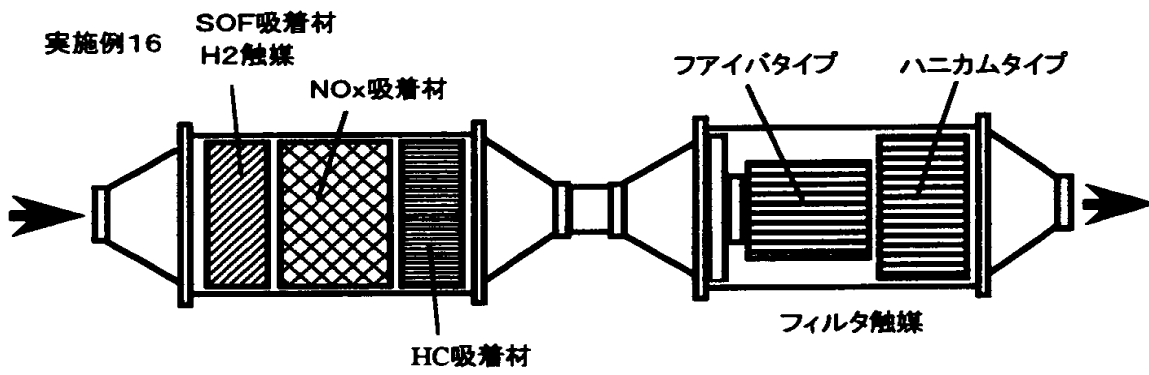
【図3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 200℃以下の低排温条件の頻度が高い排気条件下で、NO_x、HC、CO及びPM（SOF、スート）の5つの成分を同時に、しかも高効率で浄化でき、かつ長時間に渡って高い浄化性能を維持できる排気ガス浄化システム及び排気浄化方法を提供すること。

【解決手段】 排気ガス流路の上流側に、排気ガス中のSOFを吸着及び酸化する機能と、排気ガス温度が200℃以下のときにNO_xを吸着する手段と、ドライスートを通過させる機能とを有するフロースルー型モノリス触媒を配設し、その触媒の下流側に、上記ドライスートを捕捉し、かつHC類、CO及びNOを酸化する機能を有するフィルター触媒を配設して成る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2001-133085 |
| 受付番号 | 50100635598 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第三担当上席 0092 |
| 作成日 | 平成13年 5月 7日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

| | |
|----------|------------------|
| 【識別番号】 | 000003997 |
| 【住所又は居所】 | 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 |
| 【氏名又は名称】 | 日産自動車株式会社 |

【代理人】

申請人

| | |
|----------|---------------------------------------|
| 【識別番号】 | 100102141 |
| 【住所又は居所】 | 東京都文京区本郷1-30-17 M・Rビル 3階 的場国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 的場 基憲 |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

| | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月31日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 |
| 氏 名 | 日産自動車株式会社 |